

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-336334

(P2000-336334A)

(43) 公開日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート*(参考)
C 0 9 J 183/02		C 0 9 J 183/02	4 D 0 7 5
B 0 5 D 5/00		B 0 5 D 5/00	G 4 G 0 5 9
7/00		7/00	E 4 G 0 7 2
7/24	3 0 2	7/24	3 0 2 Y 4 J 0 4 0
C 0 1 B 33/12		C 0 1 B 33/12	C
審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-151722

(22) 出願日 平成11年5月31日 (1999.5.31)

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 山本 博章

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

(74) 代理人 100069084

弁理士 大野 精市

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカ系膜被覆物品および機能性膜被覆物品を製造する方法

(57) 【要約】

【課題】 下地膜として優れたシリカ系膜被覆物品、および耐久性に優れる機能性膜被覆物品を、短時間にかつ容易に製造する方法を提供する

【解決手段】 アルコール溶媒中にシリコンアルコキシドおよび酸を含むコーティング液を基材に塗布するシリカ系膜被覆物品を製造する方法において、前記コーティング液は、前記酸および水を酸/水の重量比が0.58以上であるように含有し、そして前記酸はハロゲン化水素を前記アルコール溶媒に溶解させたものであることを特徴とするシリカ系膜被覆物品を製造する方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルコール溶媒中にシリコンアルコキシドおよび酸を含むコーティング液を基材に塗布するシリカ系膜被覆物品を製造する方法において、前記コーティング液は、前記酸および水を酸／水の重量比が0.58

(A) シリコンアルコキシドおよびその加水分解物（部分加水分解物を含む）の少なくともいずれか1つ

(B) 酸 0.010～3重量%（シリカ換算）、
(C) 水 0.0010～3.0規定、および
0～10重量%、

を含有する請求項1記載のシリカ系膜被覆物品を製造する方法。

【請求項3】 前記ハロゲン化水素は塩化水素である請求項1または2に記載のシリカ系膜被覆物品を製造する方法。

【請求項4】 前記コーティング液は、(A) シリカ換算による、シリコンアルコキシドおよびその加水分解物（部分加水分解物を含む）の少なくともいずれか1つ、および(B) 酸を、 $\frac{(B) \text{成分 (規定)}}{(A) \text{成分}}$

(A) シリコンアルコキシドおよびその加水分解物（部分加水分解物を含む）の少なくともいずれか1つ

(B) 酸 0.010～0.6重量%（シリカ換算）、
(C) 水 0.010～1.5規定、および
0～2重量%

を含有する請求項1～5のいずれか1項に記載のシリカ系膜被覆物品を製造する方法。

【請求項7】 前記(A)成分のシリコンアルコキシドが、テトラメトキシシランまたはテトラエトキシシランである請求項1～6のいずれか1項に記載のシリカ系膜被覆物品を製造する方法。

【請求項8】 前記(A)成分の最大30重量%が、酸化物換算で、 β -ジケトン、酢酸、トリフルオロ酢酸またはエタノールアミンを配位子とするシリコン以外の金属のアルコキシドのキレート化合物によって置換された請求項1～7のいずれか1項に記載のシリカ系膜被覆物品を製造する方法。

【請求項9】 前記配位子の β -ジケトンが、アセチルアセトンである請求項8に記載のシリカ系膜被覆物品を製造する方法。

【請求項10】 前記金属アルコキシドが、アルミニウムまたはジルコニウムのアルコキシドである請求項8または9に記載のシリカ系膜被覆物品を製造する方法。

【請求項11】 前記基材に塗布した前記コーティング液の膜を常温または150℃以下の温度で乾燥する請求項1～10のいずれか1項に記載のシリカ系膜被覆物品の製造方法。

【請求項12】 前記コーティング液を、前記塗布した膜が5～300nmの乾燥後厚みになるように、前記基材表面に塗布する請求項11に記載のシリカ系膜被覆物品の製造方法。

以上であるように含有し、そして前記酸はハロゲン化水素を前記アルコール溶媒に溶解させたものであることを特徴とするシリカ系膜被覆物品を製造する方法。

【請求項2】 前記コーティング液は、

(重量%)」が0.010以上になるように含有する請求項1～3のいずれか1項に記載のシリカ系膜被覆物品を製造する方法。

【請求項5】 前記コーティング液は、前記(B)酸および(C)水を、 $[(B) \text{成分 (規定)} \times (C) \text{成分 (重量)}]$ が0.0020以上になるように含有する請求項1～4のいずれか1項に記載のシリカ系膜被覆物品を製造する方法。

【請求項6】 前記コーティング液は、

【請求項13】 前記基材はガラス板である請求項1～12のいずれかに記載のシリカ系膜被覆物品の製造方法。

【請求項14】 請求項1～13のいずれか1項に記載の方法によって得られる20～40度の静的水滴接触角を有するシリカ系膜被覆物品。

【請求項15】 請求項1～13のいずれか1項に記載の方法によって得られるシリカ系膜被覆物品の表面に、さらに機能性膜用組成物を塗布する機能性膜被覆物品を製造する方法。

【請求項16】 前記機能性膜用組成物は、加水分解可能な官能基および機能性官能基を有するオルガノシランならびにその加水分解物（部分加水分解物を含む）の少なくともいずれか1つを含む請求項15記載の機能性膜被覆物品を製造する方法。

【請求項17】 前記加水分解可能な官能基はアルコキシ基である請求項16に記載の機能性膜被覆物品を製造する方法。

【請求項18】 前記機能性膜用組成物は、撥水膜形成用組成物である請求項15～17のいずれか1項に記載の機能性膜被覆物品を製造する方法。

【請求項19】 前記撥水膜形成用組成物は、アルコキシ基およびフルオロアルキル基を分子内に含むオルガノシランならびにその加水分解物（部分加水分解物を含む）の少なくともいずれか1つを含む請求項18記載の機能性膜被覆物品を製造する方法。

【請求項 20】 前記機能性膜用組成物は、撥水および低摩擦抵抗膜形成用組成物である請求項 15 記載の機能性膜被覆物品を製造する方法。

【請求項 21】 前記撥水および低摩擦抵抗膜形成用組成物は、アルコキシル基およびアルキル基を分子内に含むオルガノシランならびにその加水分解物（部分加水分解物を含む）の少なくともいずれか 1 つを含む請求項 20 記載の機能性膜被覆物品を製造する方法。

【請求項 22】 前記機能性膜用組成物は、水滴の転がり性に優れ、かつ、防汚性を有する膜形成用組成物であ

(A) シリコンアルコキシドおよびその加水分解物（部分加水分解物を含む）の少なくともいずれか 1 つ

0.010～3 重量%（シリカ換算）、

(B) ハロゲン化水素酸 0.0010～3.0 規定、

(C) 水 0～10 重量%、

ただし前記 (B) 成分／水の重量比は 0.58 以上である、および

(D) アルコール

残部

からなるシリカ系膜被覆用液組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はガラス、セラミックス、プラスチックあるいは金属等の基材表面にシリカ系膜を被覆した物品を製造する方法、シリカ系膜被覆物品、シリカ系膜被覆用液組成物、そのシリカ系膜の上に機能性膜を被覆した物品を製造する方法、および機能性膜被覆物品に関する。

【0002】

【従来の技術】 ガラスその他の基材の表面に機能性皮膜を設ける際に、基材と機能性皮膜との結合強度を向上させること、および基材がアルカリ成分を含む場合にアルカリ成分の拡散を防止し、機能性皮膜の耐久性能を高めることを目的として、基材と機能性膜との間にシリカその他の酸化物下地膜が設ける種々の技術が知られている。

【0003】 この酸化物下地膜を設ける方法としては、ゾルゲル法（特公平 4-20781 号、特開平 2-311332 号）、クロロシランを非水系溶媒に溶かした溶液を塗布する方法（特開平 5-86353 号、日本特許第 2525536 号（特開平 5-238781 号））、CVD 法、蒸着法等が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 これらの方法にあっては、機能性皮膜との結合強度を向上させるため下地膜の表面に水酸基を増やすことが主眼となっている。しかし、下地膜表面の水酸基は空気中に含まれる水を吸着しやすく、いったん水が吸着するとそれを容易に取り除くことが困難で、機能性膜を塗布する際に 100～200℃程度の加熱を行うか（前記特公平 4-20781 号、前記特開平 2-311332 号、前記特開平 5-238781 号）、あるいは、加熱が必要でない場合にも長時

る請求項 15 記載の機能性膜被覆物品を製造する方法。

【請求項 23】 前記水滴の転がり性に優れ、かつ、防汚性を有する膜形成用組成物は、アルコキシル基およびポリアルキレンオキシド基を分子内に含むオルガノシランならびにその加水分解物（部分加水分解物を含む）の少なくともいずれか 1 つを含む請求項 22 記載の機能性膜被覆物品を製造する方法。

【請求項 24】 請求項 15～23 のいずれか 1 項に記載の方法によって得られる機能性膜被覆物品。

【請求項 25】

0.010～3 重量%（シリカ換算）、

(B) ハロゲン化水素酸 0.0010～3.0 規定、

(C) 水 0～10 重量%、

ただし前記 (B) 成分／水の重量比は 0.58 以上である、および

(D) アルコール

残部

間の処理（上記特開平 5-86353 号）が必要であった。

【0005】 また、酸化物下地膜を形成する方法（前記特開平 2-311332 号、前記日本特許第 2525536 号）においては、常温で塗布するのみでは下地膜自体の強度が低く、この強度を高めるために、塗布後に 500～600℃程度での焼成が不可欠であった。さらに、基材がアルカリを含む場合には、焼成中でのアルカリの拡散を防止するためには、100nm 以上の厚みの酸化物下地膜を形成することが必要である。しかし、下地膜の厚みが大きくなると、膜厚が不均一となりやすく、反射ムラ等の外観不良が発生しやすくなり、また、製造コストが高くなるなどの問題があった。

【0006】 また、テトラクロロシランをパーフロオロカーボン、塩化メチレン、炭化水素のような非水系溶媒に溶かした溶液を塗布する方法（前記日本特許第 2525536 号）では、常温でシリカ下地膜が得られるものの、耐擦傷性が低い。クロロシリル基は極めて反応性が高く、塗布液の調合、保存を水を含まない環境で行う必要があり、製造コストの面から好ましくない。

【0007】 本発明は上記の従来技術の問題点を解決して、焼成等の製造コストの上昇につながる処理を必要とせずに、下地膜として優れたシリカ系膜被覆物品および耐久性に優れた機能性膜被覆物品を、短時間にかつ容易に製造する方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、アルコール溶媒中にシリコンアルコキシドおよび酸を含むコーティング液を基材に塗布するシリカ系膜被覆物品を製造する方法において、前記コーティング液は、前記酸および水を酸／水の重量比が 0.58 以上であるように含有し、そして前記酸はハロゲン化水素を前記アルコール溶媒に溶解させたものであることを特徴とするシリカ系膜被覆物

品を製造する方法である。

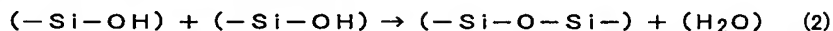
【0009】本発明において、上記コーティング液に用いるシリコンアルコキシドとして、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等を挙げることができる。これらの中で比較的分子量の小さなもの、例えば炭素数が3以下のアルコキシ基を有するテトラアルコキシシランが、緻密な膜となりやすいので好ましく用いられる。またこれらテトラアルコキシシランの重合体であって、平均重合度が5以下のものでもよい。

【0010】本発明において、上記コーティング液中に含有される酸および水は、酸/水の重量比が0.58以上であるように調節される。酸/水の重量比を0.58以上に保つことにより、塗布前のコーティング液中で、シリコンアルコキシドの加水分解物の加水分解反応および脱水縮合反応を抑制し、かつコーティング液塗布後の乾燥の際に膜厚のムラの発生を防止する。その結果、得られた膜は緻密性に優れた強固なものとなる。

【0011】本発明における酸触媒の種類としては、常温の乾燥で揮発して膜中に残らないという観点から、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、フッ酸等のハロゲン化水素酸が用いられ、なかでも、高い揮発性を有し、取り扱い際にも比較的安全な塩酸が特に好ましい。これらの酸としては、水を含まない形の、ものが使用され、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、フッ化水素のようなハロゲン化水素をコーティング液のアルコール溶媒に溶解する。これによりコーティング液中の酸/水の重量比を0.58以上に保つことが容易になる。もし、水溶液の形の塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸を用いた場合に



【0015】また、加水分解反応したシラノール基(-Si-OH)同士が、式(2)に示すように脱水縮合反応してシロキサン結合(-Si-O-Si-)を形成す



【0016】シリコンアルコキシド、酸、および水を含むアルコール溶液からなるコーティング液中で、上記式(1)のように、シリコンアルコキシドのアルコキシ基が加水分解反応するかどうか、また、加水分解反応したシラノール基(-Si-OH)同士が、上記コーティング液中で上記式(2)に示すような脱水縮合反応をするかどうかは、溶液の酸濃度、シリコンアルコキシドまたはその加水分解物の濃度、水分量によって大きく左右される。シリコンアルコキシドの濃度および水分量が低いほど上記式(1)の反応が起こり難く、結果的に上記式(2)の反応も起こり難くなる。また、溶液の酸濃度がpHで0~3の範囲にあるときは上記式(1)の反応は速やかに起こるが、上記式(2)の反応が起こり難い。

【0017】本発明において、コーティング液中のシリコンアルコキシドは、塗布前においては、上記脱水縮合反応を抑制して、極力低重合度のまま保持し、このコー

は、これらに含まれる水分がコーティング液に混入されることになり、コーティング液中の酸/水の重量比を0.58以上に保つことが容易でなくなる。

【0012】また上記コーティング液に用いるアルコール溶媒についても特に限定するものではないが、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブチルアルコール、アミルアルコール等を挙げることができるが、それらの中で、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールのような炭素数が3以下の鎖式飽和1価アルコールが、常温における蒸発速度が大きいので好ましく用いられる。なお、水添加量を制御するために、脱水処理を行って例えば含水量を0.005重量%以下にした溶媒を使用してもよい。

【0013】本発明におけるコーティング液は、前記シリコンアルコキシド、および前記酸の他に、例えば、少量のメチルトリアルコキシシラン、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシランを、シリカに換算して、前記シリコンアルコキシド含有量の50重量%以下の量、含有することができる。

【0014】シリコンアルコキシド、酸、および水(酸を溶解するためのもの、溶媒中の不純物、雰囲気湿度から入るもの等)を含むアルコール溶液からなるコーティング液内部で、その調合中、貯蔵中および塗布後において、酸を触媒として、シリコンアルコキシドと水との間で、式(1)に示す加水分解反応が行われる。また式中、Rはアルキル基である。

【化1】

る。

【化2】

ティング液を基材表面に塗布、乾燥するときに、急激に上記式(1)、式(2)の反応を起こしてシロキサン結合を形成させるため、常温で緻密な被膜を形成することを可能にした。従来技術のように溶液中でシリコンアルコキシドを加水分解、縮重合反応させた場合、溶液を基材表面に塗布、乾燥するときに重合体同士の結合となるために、空隙が生じやすくなり、緻密な被膜にならず、緻密な被膜にするために焼成硬化が必要であった。従って、本発明において、コーティング液中のシリコンアルコキシドおよびその加水分解物(部分加水分解物を含む)は、単量体または20量体未満の重合体であることが好ましい。しかし、単量体、および20量体未満の重合体の合計がシリコンアルコキシドおよびその加水分解物(部分加水分解物を含む)全体に対して80重量%以上を占める場合には、20量体以上の重合体が含まれていても差し支えない。

【0018】本発明において、上記コーティング液中の酸触媒の濃度を0.0010～3.0規定に保つことにより、上記式(1)の残りのアルコキシ基の加水分解反応、および上記式(2)の脱水縮合反応が塗布前のコーティング液中で起こりにくくなり、コーティング液が塗布された直後に急激にこれらの反応が進行する。コーティング液中の酸の好ましい濃度は0.01～1.5規定である。

【0019】また、コーティング液中のシリコンアルコキシドおよびその加水分解物(部分加水分解物を含む)の合計の濃度は、できるだけ低い方が、上記コーティング液のpHと相俟って、上記式(1)の残りのアルコキシ基の加水分解反応、および式(2)の脱水縮合反応が塗布前のコーティング液中で起こりにくくなるので好ましい。しかしこの濃度があまり低すぎるとシリカ膜の厚みが小さくなり過ぎて、例えば膜厚が5nm未満になって、均一に基材を覆うことが困難となり、基材がアルカリ成分を含む場合にアルカリ成分の拡散を防止する能力が低下して、耐久性能が劣る傾向があり、またその上に機能性膜を被覆する場合、機能性膜を強固にシリカ膜に結合することができなくなる。またシリコンアルコキシドおよびその加水分解物(部分加水分解物を含む)の合計濃度が3重量%を超えると、得られるシリカ膜の厚みが300nmを超え、膜に傷がつきやすく強固な膜とならない。従ってコーティング液中のシリコンアルコキシドおよびその加水分解物(部分加水分解物を含む)の合計濃度(20量体未満の重合体も含む)の範囲は、シリカに換算して0.010～3重量%であり、好ましい範囲は、0.010～0.6重量%である。

【0020】また、コーティング液中のシリコンアルコキシドおよびその加水分解物(部分加水分解物を含む)の濃度が比較的に高く保たれる場合には、コーティング液中の酸触媒の濃度も比較的に高く保つことが好ましい。具体的には、コーティング液は、(A)シリカ換算による、シリコンアルコキシドおよびその加水分解物(部分加水分解物を含む)および(B)酸を、 $\frac{(B) \text{成分(規定)}}{(A) \text{成分(重量\%)}}$ が0.010以上になるように含有することが好ましく、0.03以上になるように含有することがさらに好ましい。

【0021】コーティング液中に多量の水が存在すると、コーティング液中の酸/水の重量比が0.58未満となって、液中でシリコンアルコキシドの加水分解反応が促進され、かつ脱水縮合反応が起こりやすくなり、またコーティング液塗布後の乾燥の際に膜厚のムラが生じやすくなるので、コーティング溶液中の水の濃度はできるだけ小さい方が好ましい。従って、コーティング液中の水の濃度は0～10重量%であり、0～2重量%であることが好ましい。

【0022】このようにコーティング溶液中の水の濃度を維持することにより、上記のコーティング液のpH維

持およびコーティング液中のシリコンアルコキシドおよびその加水分解物(部分加水分解物を含む)の合計濃度維持と相俟って、上記式(1)の残りのアルコキシ基の加水分解反応、および式(2)の脱水縮合反応が塗布前のコーティング液中で起こりにくくなるので好ましい。コーティング液中の水の濃度がゼロであっても、基材に塗布された後の塗布膜には空気中の水分が吸収されるので加水分解反応が阻害されることはない。

【0023】また、コーティング液中の酸触媒の濃度が比較的に低く保たれる場合には、コーティング液中の水の含有量を比較的に高く保つことが好ましく、またコーティング液中の水の含有量が比較的に低く保たれる場合には、コーティング液中の酸触媒の濃度を比較的に高く保つことが好ましい。具体的には、コーティング液は、(B)酸および(C)水を、 $[(B) \text{成分(規定)} \times (C) \text{成分(重量\%)}]$ が0.0020以上になるように含有することが好ましい。例えば、コーティング液中の酸触媒の濃度が0.003規定未満で水の濃度がゼロまたはあまり低い場合には、塗布膜への空気中からの水分吸収だけでは加水分解反応が不十分となりやすい。

【0024】シリコンアルコキシドおよび酸を上記の割合でアルコール溶媒に溶解した溶液を攪拌すると、溶液中では、上記式(1)の反応により主としてシリコンアルコキシドが加水分解物を形成し、かつ、前記式(2)の反応によりその加水分解物の一部が脱水縮合反応する。このようにしてコーティング液が調製され、このコーティング液中には、シリコンアルコキシドが単量体(加水分解物を含む)または20量体未満の重合体の形で存在する。

【0025】上記コーティング液が基材に塗布されると、塗布されて膜状となった液の比表面積が増大するので、膜中のアルコール溶媒が急速に蒸発して、シリコンアルコキシドおよびその加水分解物(部分加水分解物を含む)の合計の塗膜中濃度が急に高くなり、それまで抑制されていた加水分解反応および脱水縮合反応(上記20量体未満の重合体のさらに縮重合反応を含む)が急激に起こってシロキサン結合(Si-O-Si)が塗布膜内で多数生成され、その結果、基材表面と膜との間の結合が強固な、膜厚が5～300nmのシリカを主成分とする緻密性の高い膜が形成される。このように、本発明においては、成膜時の反応性が高く、室温で反応して、非常に緻密な膜が形成され、その後の焼成は必要ではない。

【0026】従来のように塗布前のコーティング液中に、すでに脱水縮合反応によるシロキサン結合が多数存在して、20以上の重合度の重合体が含有され場合には、得られたシリカ膜中にシロキサン結合は存在するが、基材表面とシリカ膜とをつなぐシロキサン結合はそれほど多く生成されないので、基材表面とシリカ膜との間の結合はそれほど強固ではない。そしてこの結合を強

固にするために、従来は、さらに高温での焼成を必要とする。

【0027】さらに、本発明によれば、前記コーティング液中でまだ完全には加水分解していなかったシリコンアルコキシド部分加水分解物の加水分解反応および脱水縮合反応が塗布膜中で同時に進行するので、形成されたシリカ膜表面にはアルコキシル基が加水分解されずに残っており、後述のように、このシリカ膜を下地膜としてその上に機能性膜を被覆するときに、機能性膜の付着性を向上させることができる。従来のゾルゲル法で緻密なシリカ膜を形成するには、脱水縮合したシリカ膜を通常500～600℃で加熱する必要がある。

【0028】本発明では、上記コーティング液を塗布した後に、常温で、または150℃以下の温度で、30秒間～5分間、自然乾燥または強制乾燥するだけで緻密なシリカ膜が形成される。もし上記塗布膜を150℃以上の温度で加熱すれば、シリカ膜はそれ以上緻密にはならないだけでなく、シリカ膜の上に被覆させる機能性膜の付着性を向上させることができなくなる。

【0029】上記のシリカ膜表面にアルコキシル基が残存しているかどうかは、シリカ膜表面の静的水滴接触角を測定することによって知ることができる。後に実施例で示すように本発明によるシリカ膜表面の静的水滴接触角は20～40度である。これに対して例えば従来のゾルゲル法でシリカ膜を形成し、膜の緻密化のために500～600℃で焼成した場合には、静的水滴接触角の値は数度以下となる。このように静的水滴接触角が低くなるのは、焼成の前のシリカ膜表面にはアルコキシル基が残っているものの、上記焼成によりアルコキシル基が分解されてシリカ膜表面の水酸基が増えて親水化することによるものと考えられる。

【0030】表面に水酸基を有するシリカ膜を下地膜として、その上にオルガノシランを含む機能性膜用液を塗布しても、通常環境では、オルガノシランを塗布する前に、シリカ下地膜表面の水酸基に空気中の水分が結合して、水が下地膜表面に吸着してしまっているために、常温でシリカ下地膜とオルガノシランの間の化学結合を形成することが困難となるのである。

【0031】本発明においては、シリカ膜表面にはアルコキシル基が多く残っており、水酸基は少ないので、空気中の水分が下地膜表面に吸着することが防止されると考えられる。従って、このシリカ下地膜にオルガノシランを含む機能性膜用液を塗布した場合には、シリカ下地膜のアルコキシル基とオルガノシランのシラノール基（水酸基または加水分解した官能基）との反応により、常温でシリカ下地膜とオルガノシランの間の化学結合を形成することができ、機能性膜をシリカ下地膜に強固に付着させることができる。

【0032】酸化物系の下地、ガラスやセラミックス、または、親水処理された金属やプラスチックの基材の

表面に関しても、そのままでは上記と同様に、塗布したオルガノシランの間の化学結合を形成することが困難であるが、本発明によってアルコキシル基が残存するシリカ下地膜をこれらの基材表面に形成させることにより、機能性膜を基材に強固に付着させることができる。このシリカ下地膜は高温に加熱されると、残存していたアルコキシル基が消失し、それに代わって水酸基が形成されるので、その上に被覆させる機能性膜を強固に付着させようとするときには、シリカ下地膜を予め150℃を超える温度で加熱すべきではない。

【0033】以上は、シリカ単体からなる膜の被覆物品について説明したが、シリカを主成分とする膜の被覆物品にも適用することができる。すなわち膜成分として、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、セリウム等のシリコン以外の酸化物を添加し、酸化物換算で上記シリカの最大30重量%まで、通常は1～30重量%を置換してシリカ系の多成分酸化物膜とすることによって、さらに耐久性を向上させることができる。なかでも、アルミニウム、ジルコニウムは、下地膜自体を強固にし、さらに機能性皮膜との結合を強固にするので好ましい。シリコン以外の酸化物の添加量は1重量%より少ないと添加効果が得られず、また、30重量%より多いと膜の緻密性が損なわれ強固な膜とならない。

【0034】これらの酸化物の添加は、これらの金属のアルコキシドを、 β -ジケトン、酢酸、トリフルオロ酢酸、エタノールアミン等で化学修飾したキレート化合物の形で添加することが好ましい。特に、 β -ジケトン的一种であるアセチルアセトンで化学修飾して添加すると、溶液の安定性が優れ、また、比較的強固な膜となるので好ましい。

【0035】本発明に係るシリカ系膜被覆物品の製造は、上記のアルコール溶液からなるコーティング液を、常温常圧下で、ガラス、セラミックス、プラスチックあるいは金属等の基材表面に塗布し、常温常圧下で、または150℃以下の温度で、30秒間～5分間、自然乾燥または強制乾燥することにより行われる。

【0036】ガラス、セラミックス、金属のような基材表面には水酸基のような親水性基が存在するので、上記コーティング液を塗布したときに基材上に塗膜が形成される。しかし、プラスチック基材の種類によってはその表面に親水性基が少なく、アルコールとの濡れが悪いために、コーティング液が基材表面ではじかれて塗膜が形成され難いことがある。このように表面の親水性基が少ない前記基材の場合には、その表面を、予め酸素を含むプラズマまたはコロナ雰囲気中で200～300nm付近の波長の紫外線を照射して、親水性化処理を行った後に、シリカ系膜被覆処理を行うことが好ましい。

【0037】また、シリカ系膜形成用コーティング液の

塗布方法は、特に限定されるものではないが、例えばディップコート、フローコート、スピンコート、バーコート、ロールコート、スプレーコート、手塗り法、刷毛塗り法などが挙げられる。

【0038】本発明によれば、ガラス、セラミックス、金属、プラスチックなどの基材の表面に、高温に加熱することなく、緻密で硬いシリカ系皮膜を形成することができる。また基材からのアルカリを遮断する性能を有し、または基材と機能性膜との結合強度を向上させる下地膜としても有用であり、上記シリカ系膜上に、例えば加水分解可能な基および機能性官能基、を有するオルガノシランまたはその加水分解物（部分加水分解物を含む）を塗布したり、その他の被覆を行うことによって、撥水、撥油、防曇、防汚、低摩擦抵抗、反射防止その他の光学膜、導電膜、半導体膜、保護膜等の機能性膜を形成することができる。

【0039】上記オルガノシランの加水分解可能な基は、特に限定されるものではないが、ハロゲン、ハイドロジェン、アルコキシ、アシロキシ、イソシアネート等が挙げられる。特に、アルコキシ基は、反応が極端に激しくなく、保存等の取り扱いが比較的容易であるので好ましい。

【0040】例えば、撥水・撥油の機能性膜の被覆方法としては、特に限定されないが、撥水性官能基としてのフロオロアルキル基、および加水分解可能な基を含有するオルガノシランを用いて処理する方法が好ましい。

【0041】フロオロアルキル基を含有するオルガノシランとしては、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ のようなパーフロオロアルキル基含有トリクロロシラン； $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ のようなパーフロオロアルキル基含有トリアルコキシシラン； $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ のようなパーフロオロアルキル基含有トリアシロキシシラン； $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ のようなパーフロオロアルキル基含有トリイソシアネートシランを例示することができる。

$\text{H}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ のようなパーフロオロアルキル基含有トリアルコキシシラン； $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ のようなパーフロオロアルキル基含有トリアシロキシシラン； $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ のようなパーフロオロアルキル基含有トリイソシアネートシランを例示することができる。

【0042】また、アルキル基を含有するオルガノシランを用いて処理することによって、撥水、あるいは、低摩擦抵抗の機能性膜を得ることができる。特に限定されるものではないが、炭素数1～30の直鎖状のアルキル基、および加水分解可能な基を含有するオルガノシランが好ましく利用できる。

【0043】アルキル基を含有するオルガノシランとしては、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiCl}$ 、 CH_3SiCl_3 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{C}$

H_3) 3SiCl のようなアルキル基含有クロロシラン;
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{H}_2)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiOCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ のようなアルキル基含有アルコキシシラン;
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{Si}(\text{OCOCCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{Si}(\text{OCOCCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCOCCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{Si}(\text{OCOCCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{Si}(\text{OCOCCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{Si}(\text{OCOCCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{Si}(\text{OCOCCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCOCCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCOCCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCOCCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCOCCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OCOCCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OCOCCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCOCCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiOCOCCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOCCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCOCCH}_3$ のようなアルキル基含有アシロキシシラン;
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 C

$\text{H}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiNCO}$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NCO})_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NCO})_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$ のようなアルキル基含有イソシアネートシランを例示することができる。

【0044】さらに、ポリアルキレンオキシド基、および加水分解可能な基を分子内に有するオルガノシランを用いて処理することによって、水滴の転がり始める臨界傾斜角が低く、かつ、汚れが吸着あるいは付着しにくい機能性膜を得ることができる。

【0045】上記ポリアルキレンオキシド基としては、ポリエチレンオキシド基、ポリプロピレンオキシド基などが主に使用される。これらの基を有するオルガノシランとして、例えば、[アルコキシ(ポリアルキレンオキシ)アルキル]トリアルコキシシラン、N-(トリエトキシシリルプロピル)-O-ポリエチレンオキシドウレタン、[アルコキシ(ポリアルキレンオキシ)アルキル]トリクロロシラン、N-(トリクロロシリルプロピル)-O-ポリエチレンオキシドウレタンのようなオルガノシランが上げられるが、より具体的には[メトキシ(ポリエチレンオキシ)プロピル]トリメトキシシラン、[メトキシ(ポリエチレンオキシ)プロピル]トリエトキシシラン、[プトキシ(ポリプロピレンオキシ)プロピル]トリメトキシシラン等が好ましく用いられる。

【0046】これらのオルガノシランをアルコール溶媒に溶解し、酸触媒を用いて加水分解した溶液を前記シリカ系膜(下地膜)上に塗布することによって、特に熱処理を施すことなく、下地膜表面のアルコキシ基とオルガノシランのシラノール基との脱アルコール反応が起こり、シロキサン結合を介して下地膜とオルガノシランが結合される。また、上記オルガノシランの加水分解性官能基の反応性が高い場合、例えば、上記オルガノシランがクロル基、イソシアネート基、アシロキシ基等を有する場合は、下地膜表面にアルコキシ基とともに存在するシラノールや微量の水と反応することにより、下地膜とオルガノシランの結合が形成されるので、上記オルガノシランを、希釈しないでそのまま塗布したり、またはパーフロオロカーボン、塩化メチレン、炭化水素、シリコンのような非水系溶媒で希釈しただけの液を塗布してもよい。このようにアルコキシ基が表面に残存するシリカ系膜を下地膜とすることにより、機能性膜を基材に強固に付着させることができる。

【0047】機能性膜の塗布方法としては、シリカ系膜被覆処理の場合と同様に、特に限定されないが、フローコート、ロールコート、スプレーコート、手塗り法、

刷毛塗り法などが挙げられる。

【0048】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例を説明する。

【0049】【実施例1】濃塩酸（濃度35重量%）90gに濃硫酸（濃度95重量%）600gを滴下し、発生した塩化水素（HCl）ガスを脱水エタノール（関東化学製、含有水分量0.005%以下）500gに溶解させて、HClを4.8重量%含有するHClエタノール溶液を作製した。このHClエタノール溶液312.5gにさらに脱水エタノール187.5g添加し、HClを3.0重量%含有するHClエタノール溶液を得た。この3.0% HClエタノール溶液97.8gに、テトラエトキシシラン（信越化学工業（株）製）0.4gを添加し、さらに水1.8gを添加し30分間攪拌して、シリカ膜コーティング用組成物を得た。この処理液中のテトラエトキシシラン（シリカ換算）、塩酸および水の含有量は表1に示す通りである。

【0050】次いで、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ （ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、信越化学工業（株）製）1gをエタノール98gに溶解し、さらに0.1規定塩酸を1.0g添加し、1時間攪拌し、撥水処理剤を得た。

【0051】洗浄したソーダ灰珪酸塩ガラス基板（300×300mm）上に、湿度30%、室温下で上記シリカ膜処理液をフローコート法にて塗布し、約1分で乾燥し、ガラス基板表面に厚みが約40nmのシリカ膜を被覆した。このシリカ膜の硬度を鉛筆硬度で測定したところ、「H」の芯の鉛筆で膜を引っ掻いても膜は傷つかなかった。

【0052】この後、このシリカ膜が被覆されたガラス基板表面に、綿布に3mlの上記撥水処理剤をつけ塗り込んだ後、過剰に付着した撥水処理剤を新しい綿布で拭き取り、撥水処理ガラスを得た。

【0053】この撥水処理ガラスについて、接触角計（CA-DT、協和界面科学製）を用いて、水滴重量2mgとして初期の静的水滴接触角（以下、単に接触角という）を測定した。摩擦試験として、往復摩擦試験機（新東科学製）に乾布を取り付けて、荷重0.3kg/cm²の条件で撥水膜表面を3000回往復摺動させ、その後に接触角を測定した。また撥水剤塗布前のシリカ膜表面の接触角も、参考のために測定した。なお、清浄なガラス基材そのものの接触角は約数度以下である。これらの測定結果を表2に示す。

【0054】また摩擦試験前の撥水膜表面を肉眼で観察して膜のムラの有無を測定し、表2の「外観」の欄に、膜ムラのない場合を「OK」、膜ムラが生じた場合を「NG」とそれぞれ表した。表2に示すように、シリカ膜表面の接触角は29度、撥水処理後の初期接触角は108度、摩擦試験後の接触角は96度を示し、外観は良

好「OK」であった。

【0055】【実施例2】実施例1でのシリカ膜処理液の調合において水を添加量を0.0g、3.0%エタノール溶液の添加量を99.6gとした以外は、実施例1と同様にして撥水処理ガラスを得た。シリカ膜処理液の組成を表1に、シリカ膜の厚み、各種接触角等を表2にそれぞれ示す。

【0056】【実施例3、4】実施例1と同様の方法で、2.0% HClエタノール溶液を作製し、2.0% HClエタノール溶液96.5gに、テトラエトキシシラン（信越化学工業（株）製）2.0g（実施例3）、または0.05g（実施例4）を添加し、さらに水1.5gを添加し30分間攪拌して、コーティング用組成物を得た。それぞれの処理液中のテトラエトキシシラン（シリカ換算）、塩酸および水の含有量は表1に示す通りである。この後、実施例1と同様にして撥水処理ガラスを得た。表2に実施例3、4で得られた撥水処理ガラスのシリカ膜の厚み、各種接触角等を示す。

【0057】【実施例5、6】実施例1と同様の方法で、それぞれ0.3%（実施例5）または4.5%（実施例6）のHClエタノール溶液を作製し、所定のHClエタノール溶液をそれぞれ99.3g、98.6gに、テトラエトキシシラン（信越化学工業（株）製）0.4gを添加し、さらに水をそれぞれ0.3g（実施例5）、1.0g（実施例6）を添加し30分間攪拌して、コーティング用組成物を得た。それぞれの処理液中のテトラエトキシシラン（シリカ換算）、塩酸および水の含有量は表1に示す通りである。この後、実施例1と同様にして撥水処理ガラスを得た。表2に実施例5、6で得られた撥水処理ガラスのシリカ膜の厚み、各種接触角等を示す。

【0058】【実施例7】実施例1と同様に、3.0% HClエタノール溶液を作製し、この3.0% HClエタノール溶液98.6gに、テトラエトキシシラン（信越化学工業（株）製）0.4gを添加し、さらに水1.0gを添加し30分間攪拌して、コーティング用組成物を得た。この処理液中のテトラエトキシシラン（シリカ換算）、塩酸および水の含有量は表1に示す通りである。この後、実施例1と同様にして撥水処理ガラスを得た。表2に実施例7で得られた撥水処理ガラスのシリカ膜の厚み、各種接触角等を示す。

【0059】【実施例8】脱水エタノール64.8gに、アセチルアセトン9.8g、アルミニウムトリセーブトキシド（関東化学製）25.4gを溶解し、酸化物換算で5重量%のアルミナ原料液を得た。

【0060】実施例1と同様に、3.0% HClエタノール溶液を作製し、この3.0% HClエタノール溶液98.55gに、上記アルミナ原料液0.12g、テトラエトキシシラン（信越化学工業（株）製）0.33gを添加し、さらに水1.0gを添加し30分間攪拌し

て、コーティング用組成物を得た。この処理液中のテトラエトキシシラン（シリカ換算）、塩酸および水の含有量は表1に示す通りである。この後、実施例1と同様にして撥水処理ガラスを得た。表2に実施例7で得られた撥水処理ガラスのシリカ膜の厚み、各種接触角等を示す。

【0061】[実施例9] 脱水エタノール78.6gに、アセチルアセトン4.1g、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド（関東化学製）17.4gを溶解し、酸化物換算で5重量%のジルコニア原料液を得た。

【0062】実施例1と同様に、3.0% HCl エタノール溶液を作製し、この3.0% HCl エタノール溶液98.6gに、上記ジルコニア原料液0.12g、テトラエトキシシラン（信越化学工業（株）製）0.33gを添加し、さらに水1.0gを添加し30分間攪拌して、コーティング用組成物を得た。この処理液中のテトラエトキシシラン（シリカ換算）、塩酸および水の含有量は表1に示す通りである。この後、実施例1と同様にして撥水処理ガラスを得た。表2に実施例8で得られた撥水処理ガラスのシリカ膜の厚み、各種接触角等を示す。

【0063】[実施例10] 実施例1で作製したコーティング用組成物を、洗浄したソーダ石灰珪酸塩ガラス基板（300×300mm）上に、湿度30%、室温下で上記シリカ膜処理液中に浸漬し、引き上げ速度600mm/minにてディップ法にて塗布し、約1分で乾燥し、ガラス基板表面に厚みが約60nmのシリカ膜を被覆した。

【0064】次いで、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ （ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、信越化学工業（株）製）1gをエタノール98gに溶解し、さらに0.1規定塩酸を1.0g添加し、1時間攪拌し、撥水処理剤を得た。

【0065】この後、このシリカ膜が被覆されたガラス基板表面に、綿布に3mlの上記撥水処理剤をつけ塗り込んだ後、過剰に付着した撥水処理剤を新しい綿布で拭き取り、撥水処理ガラスを得た。表2に得られた撥水処理ガラスのシリカ膜の厚み、各種接触角等を示す。

【0066】[実施例11] 実施例1でのシリカ膜処理液の調合に用いたテトラエトキシシランをテトラメトキシシラン（東京化成製）に変えた以外は、実施例1と同様にして撥水処理ガラスを得た。シリカ処理液の組成を表1に、シリカ膜の厚み、各種接触角等を示す。

【0067】[実施例12] 実施例1での撥水処理液の調合に用いた $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ （ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、信越化学工業（株）製）を*n*-オクタデシルトリメトキシシランに代えた以外は、実施例1と同様にして撥水および低摩擦抵抗ガラスを得た。この撥水および低摩擦抵抗膜処理液の組成を表4に示す。

【0068】これらの撥水および低摩擦抵抗ガラスについて、初期および摩擦試験後の接触角を測定し、95度、92度を得た。また、摩擦係数測定器（新東科学製）に乾布を取り付けて、膜表面と乾布との間の摩擦係数を測定し、初期摩擦係数0.24、摩擦試験後の摩擦係数0.24を得た。実施例1の様にフルオロアルキル基を有するオルガノシランで処理した場合の初期摩擦係数0.37、無処理の通常ガラスの初期摩擦係数0.42に比較して、摩擦係数の小さいガラスが得られた。また摩擦試験後の摩擦係数は摩擦試験前（初期）とほとんど変化はなかった。

【0069】[実施例13] 実施例1での撥水処理液の調合に用いた $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ （ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、信越化学工業（株）製）を[メトキシ（ポリエチレンオキシ）プロピル]トリメトキシシラン（チッソ株式会社製、含有率90%、分子量460～590、エチレンオキシド単位数6～9）に代えた以外は、実施例1と同様にして、水滴の転がり始める臨界傾斜角が低く、かつ、汚れが吸着あるいは付着しにくい機能性膜を得た。

【0070】上記機能性膜の初期接触角は、38度であった。また、水滴の転がりやすさの目安である臨界傾斜角は、得られた上記機能性膜処理ガラスサンプルを水平に配置し、その上に直径5mm水滴を置き、ガラス板を徐々に傾斜させて、水滴が転がり始めるときの水平からの傾斜角度を測定することによって求めたところ、4度であり、非常に水滴が転がりやすい表面が得られた。さらに、摩擦試験後の接触角は38度であり、摩擦試験後の臨界傾斜角は4度であって、摩擦試験前の接触角および臨界傾斜角とほとんど同じ性能を維持していた。

【0071】[比較例1] エタノール（含有水量約0.35重量%、ナカライテスク製）96gに、エチルシリケート（平均重合度約5）の加水分解物（平均分子量408.5、「HAS-10」、コロコート社製、シリカ分10重量%）4gを混合しシリカ膜処理液とした。このシリカ膜処理液の組成を表1に示す。このシリカ膜処理液を、洗浄したガラス基板（300×300mm）上に、湿度30%、室温下でフローコートして塗布、約1分で乾燥した。その後、基板を600℃で1時間焼成しシリカ膜を得た。なお上記焼成前のシリカ膜の硬度を鉛筆硬度で測定したところ、「B」の芯の鉛筆で膜を引っ掻くと膜は傷ついた。そして上記焼成後のシリカ膜は、「H」の芯の鉛筆で膜を引っ掻いても膜は傷つかなかった。

【0072】さらに、このシリカ膜被覆ガラスを純水中で10分間超音波洗浄を行い、乾燥した後、実施例1と同様にして、撥水処理し撥水ガラスを得た。表2に示すように、撥水剤塗布前のシリカ膜表面の接触角は2度、撥水処理後の初期接触角は106度、摩擦試験後の接触角は50度を示し、摩擦試験後の撥水性能が著しく低下

することがわかる。

【0073】【比較例2】エタノール（含有水量約0.35重量%、ナカライテスク製）99.1gに、テトラエトキシシラン（信越化学工業（株）製）0.4g、0.1規定塩酸0.5gを攪拌しながら添加し、シリカ膜処理液を得た。このシリカ膜処理液の組成を表1に示す。

【0074】実施例1のシリカ膜処理液に代えて上記シリカ膜処理液を使用する以外は、実施例1と同様にして撥水処理ガラスを得て測定を行った。シリカ膜の厚み、各種接触角、表面粗さ等を表2にそれぞれ示す。表2に示すように、撥水剤塗布前のシリカ膜表面の接触角は24度、撥水処理後の初期接触角は110度、摩擦試験後の接触角は70度を示し、摩擦試験後の撥水性能が低下することがわかる。

【0075】【比較例3】実施例1でのシリカ膜処理液の調合においてテトラエトキシシランの添加量を0.4gの代わりに15.0g、脱水エタノールの添加量を97.8gの代わりに83.0gとした以外は、実施例1と同様にして撥水処理ガラスを得た。シリカ膜処理液の組成を表1に、シリカ膜の厚み、各種接触角等を表2にそれぞれ示す。

【0076】【比較例4】濃塩酸（濃度35重量%）90gに濃硫酸（濃度95重量%）600gを滴下し、発生した塩化水素（HCl）ガスを脱水エタノール（関東化学製、含有水分量0.005%以下）80gに溶解させて、HClを25.1重量%含有するHClエタノール溶液を作製した。このHClエタノール溶液398.4gにさらに脱水エタノール101.6g添加し、HClを20.0重量%含有するHClエタノール溶液を得た。この20.0% HClエタノール溶液98.6gに、テトラエトキシシラン（信越化学工業（株）製）

0.4gを添加し、さらに水1.0gを添加し30分間攪拌して、コーティング用組成物を得た。この処理液中のテトラエトキシシラン（シリカ換算）、塩酸および水の含有量は表1に示す通りである。この後、実施例1と同様にして撥水処理ガラスを得た。表2に得られた撥水処理ガラスのシリカ膜の厚み、各種接触角等を示す。

【0077】【比較例5】実施例1でのシリカ膜コーティング用組成物の調合における、水の添加量（1.8g）を6.0gに、3.0%エタノール溶液の添加量（97.8g）を93.6gにそれぞれ変更した以外は、実施例1と同様にして撥水処理ガラスを得た。シリカ膜処理液の組成を表1に、シリカ膜の厚み、各種接触角等を表2にそれぞれ示す。

【0078】【比較例6】実施例12のシリカ膜塗布工程を行わなかった以外は、実施例12と同様にして撥水および低摩擦抵抗ガラスを得た。撥水処理後の初期接触角は95度であり実施例12のガラスについての値と等しかったが、摩擦試験後の接触角は55度であり実施例12のガラスについての値（92度）に比して著しく低く、耐摩耗性能に劣る膜となった。また、摩擦試験後の摩擦係数は0.45であり、摩擦により低摩擦抵抗機能も失われた。

【0079】【比較例7】実施例13でのシリカ膜塗布工程を行わなかった以外は、実施例13と同様にして撥水および低摩擦抵抗ガラスを得た。この機能性膜の接触角は、38度であり、臨界傾斜角は4度であり、ともに実施例13での測定値に等しかった。しかし、摩擦試験後の接触角は22度であり、臨界傾斜角は25度であって、接触角の減少および臨界傾斜角の増加が著しく、耐摩耗性が劣っていた。

【0080】

【表1】

	テトラエトキシシラン (SiO ₂ 換算) (重量%)	アルミニウムトリ ブトキシド (Al ₂ O ₃ 換算) (重量%)	ジルコニウム テトラブトキシド (ZrO ₂ 換算) (重量%)	塩酸 (規定)	水 (重量%)
実施例1	0.12	0	0	0.64	1.8
実施例2	0.12	0	0	0.64	0.0
実施例3	0.58	0	0	0.43	1.5
実施例4	0.014	0	0	0.43	1.5
実施例5	0.12	0	0	0.064	0.3
実施例6	0.12	0	0	0.96	1.0
実施例7	0.12	0	0	0.64	1.0
実施例8	0.095	0.006	0	0.64	1.0
実施例9	0.095	0	0.006	0.64	1.0
実施例10	0.12	0	0	0.64	1.8
実施例11	0.16	0	0	0.64	1.8

比較例 1	0.12	0	0	0.00003	0.65
比較例 2	0.12	0	0	0.0004	0.85
比較例 3	4.34	0	0	0.64	1.8
比較例 4	0.12	0	0	4.30	1.0
比較例 5	0.12	0	0	0.64	6.0

【0081】

【表2】

	シリカ系膜		撥水处理ガラス		外観
	膜厚	接触角	初期 接触角	摩擦試験後 接触角	
	(nm)	(度)	(度)	(度)	
実施例 1	40	29	108	96	OK
実施例 2	40	31	109	101	OK
実施例 3	100	27	107	97	OK
実施例 4	15	29	107	94	OK
実施例 5	40	30	109	96	OK
実施例 6	40	31	108	94	OK
実施例 7	40	28	109	104	OK
実施例 8	40	27	108	105	OK
実施例 9	35	28	107	102	OK
実施例 10	60	34	108	104	OK
実施例 11	40	31	107	99	OK
比較例 1	40	2	106	50	NG
比較例 2	45	24	110	70	OK
比較例 3	300	32	110	64	NG
比較例 4	40	30	109	72	NG
比較例 5	40	28	109	82	OK

【0082】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によれば、緻密で強固なシリカ膜が被覆された物品が、焼成等の製造コストの上昇につながる処理を必要とせず、しかも短時間にかつ容易に製造される。またさらに、この

シリカ膜を下地膜とし、これに加水分解可能な基と機能性官能基を有するオルガノシランを塗布することにより、常温における処理で、耐久性に優れる機能性被覆物品が得られる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 3 C 17/30

C 0 3 C 17/30

A

C 0 4 B 41/82

C 0 4 B 41/82

A

C 0 9 J 183/04

C 0 9 J 183/04

(72) 発明者 神谷 和孝

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

(72) 発明者 寺西 豊幸

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

(72)発明者 浅井 光雄

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

Fターム(参考) 4D075 BB24Z CA09 CA36 DA06
DB13 EA05 EB42 EB56 EC07
EC30
4G059 AA01 AB09 AC22 AC24 EA01
EA05 EB07 FA05 FA22 FB05
GA01 GA12
4G072 AA35 AA36 AA41 BB09 EE05
EE06 EE07 FF01 FF02 FF07
GG03 HH30 JJ38 JJ39 JJ46
JJ47 KK17 LL15 MM02 PP17
RR12 TT30 UU30
4J040 AA011 HA086 HA126 HA166
HA301 HB07 HB09 HD32
HD41 KA23 LA07 MA05